

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-170674
(43)Date of publication of application : 05.07.1989

(51)Int.Cl. C09D 11/00
C09D 11/00

(21)Application number : 62-330551 (71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 26.12.1987 (72)Inventor : SAKAEDA TAKESHI
OGAWA HIROKO

(54) RECORDING LIQUID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording liquid, having excellent water, light resistance and preservation stability and suitable for ink jet, by dissolving or dispersing an oil-soluble dye and ultraviolet ray absorber, etc., in an oily phase, emulsifying and dispersing the oily phase in an aqueous medium.

CONSTITUTION: The aimed recording liquid obtained by dissolving or dispersing an oil-soluble dye (e.g., C.I. Solvent Yellow 1) and an ultraviolet ray absorber (e.g., 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfonylbenzophenone) and/or an antioxidant (e.g., 2,6-di-tert-butyl-p-cresol), emulsifying and dispersing the resultant oily phase in an aqueous medium. Furthermore, the mode value of particle diameter distribution of emulsified and dispersed particles is preferably) $10 \mu m$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-170674

⑤ Int. Cl. 4
C 09 D 11/00識別記号
101
P S Z厅内整理番号
A-8416-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)7月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 記録液

⑮ 特願 昭62-330551

⑯ 出願 昭62(1987)12月26日

⑰ 発明者 栄田毅 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑰ 発明者 小川博子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑰ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑰ 代理人 弁理士 吉田勝広

明細書

(従来の技術)

インクジェット記録方式は、記録時の騒音の発生が少なく、又、カラー化対応が容易で高解像度の記録画像が高速で得られるという利点を有している。

インクジェット記録方式では、インクとして各種の水溶性染料を水又は水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが使用されている。この場合、使用されるインクの特性として、粘度、表面張力等の物性値が適当な範囲にあること、溶解成分の溶解安定性が高く、微細なオリフィスを自詰まりさせないこと、十分に高い濃度の記録画像を与えること、保存中に物性値の変化又は固形分の析出が生じないことが要求される。

更に上記の特性に加え、被記録材の種類に制限されずに記録が行えること、定着速度が大きいこと、記録画像の耐光性、耐水性、耐溶剤性（特に耐アルコール性）に優れていること、解像度の優れた記録画像を与えること等の性質も要求される。

1. 発明の名称

記録液

2. 特許請求の範囲

(1) 油溶性染料と紫外線吸収剤及び／又は酸化防止剤とを溶解又は分散させた油相を水性媒体中に乳化分散させたことを特徴とする記録液。

(2) 乳化分散粒子の粒度分布の最頻値が10μm以下である特許請求の範囲第(1)項に記載の記録液。

(3) インクジェット用である特許請求の範囲第(1)項に記載の記録液。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、筆記用具、プリンター等の種々の記録器具に使用する記録液（以下インクという）に関するもので、特に記録ヘッドのオリフィスから液滴を飛翔させて記録を行なうインクジェット記録方式に好適なインクに関するものである。

(発明が解決しようとしている問題点)

従来、インクジェット記録方式におけるインクの色材としては、被媒体が水性であることから主として水溶性染料が使用されており、水溶性染料を用いることにより、インクジェット記録方式の上記の基本的要件の多くが満足されている。

しかしながら、水溶性染料を用いた場合には、これらの水溶性染料は本来耐光性が劣るため、記録画像の耐光性が問題となる場合が多い。すなわち、記録画像が日光、蛍光灯或いはプロジェクターの光源光にさらされた場合、記録画像が消失したり又は判読し難くなったり或いは長時間の保存中に退色したりすることがある。

又、染料が水溶性であるために、記録画像の耐水性が問題となる場合が多い。すなわち、記録画像に、雨、汗或いは飲食用等の水がかかったりした場合、記録画像が潰れたり、消失したりすることがある。

そこで、上記の耐光性や耐水性の問題を解決す

油相を水性媒体中に乳化分散させたことを特徴とする記録液である。

(作用)

インクの記録剤成分として油溶性染料を用いることにより、画像の耐水性が向上し、且つ紫外線吸収剤及び／又は酸化防止剤の添加により画像の耐光性が向上し、更に上記染料と添加剤を乳化体としてインク媒体中に存在させることによって保存安定性に優れたインクが提供される。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明のインクは、油溶性染料と紫外線吸収剤及び／又は酸化防止剤とを溶解又は分散させた油相を水性媒体中に乳化分散させたことを特徴としている。

上記で使用する油状物としては、実質的に水に不溶であれば特に限定するものではないが、蒸気圧は低い方が好ましく、蒸気圧が高いと溶剤の臭気やインクの安定性が問題となったりする。又、

るために、色素として油溶性染料の使用が考えられる。しかしながら、油溶性染料を用いた油性インクは、表面張力が低く、吐出状態が不安定である。更に、インクの滲みが大きくフェザリングを起こし易いため画像品位が著しく悪い。

そこで、油溶性染料を溶解した有機溶剤を水相中に微粒子分散させたインクが提案されている(特開昭 62-207375号公報)。しかしながら、市販の油溶性染料は変異原性テスト(Amesテスト)に問題があるものが多く、問題の無いものでも耐光性が十分でないものが多い。

従って、本発明の主たる目的は上記のような従来の問題点を解決したインクを提供すること、すなわち、耐光性、耐水性及び品質が良好な画像を与える且つインクとして保存安定性に優れたインクを提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

すなわち、本発明は、油溶性染料と紫外線吸収剤及び／又は酸化防止剤とを溶解又は分散させた

比重は水に近いもの、例えば、比重が0.8乃至1.2程度のものがインクの保存安定性から好ましい。

好ましい油状物としては、例えば、植物油類(例えば、オリーブ油、大豆油、ひまし油等)、鉱物油類(例えば、石油、ケシロン、パラフィン等)、炭化水素類(例えば、アルキル置換ベンゼン、アルキル置換ナフタレン、アルキル置換ビフェニル等)、エステル類(例えば、フタル酸エステル、安息香酸エステル、脂肪酸エステル、クエン酸エ斯特ル、リン酸エ斯特尔等)、エーテル類(例えば、グリコールエーテル等)、高級アルコール類、高級脂肪酸類、アミド類、塩素化パラフィン、シリコーン油等が挙げられる。

これらの油状物は水相に対して重量比で1%乃至50%の範囲、好ましくは3%乃至30%の範囲で用いられる。

上記油状物に溶解又は分散させる油溶性染料としては、例えば、下記の如き染料が好ましく使用される。

C.1. ソルベントイエロー-1, 2, 3, 13, 19, 22, 29, 36, 37, 38, 39, 40, 43, 44, 45, 47, 62, 63, 71, 76, 81, 85, 86;

C.1. ソルベントレッド8, 27, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 58, 60, 65, 67, 69, 81, 86, 89, 91, 92, 97, 99, 100, 109, 118, 119, 122;

C.1. ソルベントブルー-14, 24, 26, 34, 37, 38, 39, 42, 43, 45, 48, 52, 53, 55, 59, 67;

C.1. ソルベントブラック3, 5, 7, 8, 14, 17, 19, 20, 22, 24, 26, 27, 28, 29, 43, 45

等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

又、従来公知の各種水溶性染料であっても、そのカウンターイオン（通常はナトリウム、カリウム、アンモニウムイオン）を有機アミン等で交換して水不溶性且つ溶剤可溶性とした染料も同様に使用することができる。

又、上記色素とともに上記油状物中に溶解又は分散させる紫外線吸収剤の好ましい例としては、例えば、

又、酸化防止剤の好ましい例としては、例えば、

2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、

2, 6-tert-ブチル-4-エチルフェノール、

2 (3)-ブチル-4-オキシ-アニソール (BHA)、

2, 6-ジ-tert-ブチル-オキシトルエン (BHT)、

2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、

4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、

4, 4'-チオビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、

2, 2'-チオビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、

2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、

4-イソオクチルフェノール、
ハイドロキノン、

2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、

2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノンNa塩、

2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、

2 (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

Tinuvin 234 (商品名、チバガイギー製)、同320、同326、同327、同328、

Uvinul 400 (商品名、BASF製)、同M40、同D49、同490、同D50、同MS40、同N35、同N539、

Cyasorb UV9 (商品名、アメリカン・サイアナミッド製)、同UV24、同UV207、同UV284、同UV531、同UV1084、同UV5411等が挙げられる。

Irganox 245 (商品名、チバガイギー製)、同259、同565、同1010、同1035FF、同1076、同1081、同1098、同1222、同1330、同1425WL、
Cyanox 1790 (商品名、アメリカン・サイアナミッド製)、同425、同2246、同711、同1212、同LTD P、同MTDP、同STD P等が挙げられる。

上記油溶性染料と紫外線吸収剤及び/又は酸化防止剤を溶解又は分散させた油状物を水中に乳化分散させる方法としては、超音波による方法や各種分散機や攪拌機を用いる方法等が挙げられる。この際必要に応じて各種乳化剤や分散剤となる界面活性剤、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が挙げられ、これらの乳化剤は水相に対して0.01乃至20重量%、好ましくは0.1乃至5重量%の範囲で使用される。

更には上記界面活性剤に加えて又は代えて保謹コロイドとして、例えば、PVA、PVP、アラビアゴム等の高分子物質も使用できる。

上記の如くして得られる乳化分散体の粒径は、インクの保存安定性やノズルの詰まりの点から、粒度分布の最頻値が10μm以下であることが好ましく、最頻値が10μmを超えると、インク中の乳化粒子の凝集が生じ易くなり、保存安定性の問題が生じるので好ましくない。

以上の如き乳化分散された粒子中の染料はインク媒体を含むインク全量中で、従来のインクの場

合と同様に一般には約0.1乃至20重量%を占める割合で使用され、又、紫外線吸収剤及びノ又は酸化防止剤は染料100重量部当り約20乃至200重量部の割合で使用するのが好ましい。

本発明のインクに使用するに好適な溶媒は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。又、水としては、種々のイオンを含有する一般的の水でなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。

水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1乃至4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンア

ルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、ブロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2乃至6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコルメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ま

しいものである。

インク中の上記水溶性有機溶剤の含有量は一般にはインクの全重量に対して重量%で0乃至95重量%、好ましくは10乃至80重量%、より好ましくは20乃至50重量%の範囲である。

又、本発明のインクは上記の成分の外に必要に応じて、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤等を包含し得る。

上記のインクにおいて使用するpHの調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸が挙げられる。

以上の如き本発明のインクは、25°Cにおける粘度が1乃至20cpsで、表面張力が30dyne/cm以上で、pHが4乃至10程度の物性を有するのが好ましい。

上記の本発明のインクを使用する記録方法としては、一般的のペン、万年筆、フェルトペン、毛筆

等のいわゆる一般的筆記具の外に、ペンプロッターやインクジェット方式等の機械的記録方法も使用でき特に限定されないが、特に好適な方法はインクジェット方式であり、従来公知の各種インクジェット方式にはいずれも本発明のインクが好適に使用できる。

又、使用する被記録材は一般的紙、コート紙、合成紙、各種プラスチックフィルム等いずれも使用でき特に限定されない。

(実施例)

次に実施例、比較例及び使用例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中%とあるのは特に断りの無い限り重量基準である。

実施例1

C.I.ソルベントレッド49 5 g 及び紫外線吸収剤 Uvinul400(商品名) 2 g をフタル酸ジエチル4.3 g に溶解させて油相とした。

一方、水19.5 g に乳化剤としてポリビニルアルコール5 g を溶解し、この中に上記の油相を加え、特殊機化工業製ホモミキサーを用いて

散した。これにジエチレングリコール50 g を加えて本発明のインクとした。

実施例4

C.I.ソルベントブラック7 7 g、紫外線吸収剤 Tinuvin326(商品名) 3 g 及び酸化防止剤 Irganox1010(商品名) 3 g を1-メチルナフタレン3.7 g に溶解して油相とした他は、実施例3と全く同様にして本発明のインクを得た。

比較例2

C.I.ソルベントブラック7 7 g を1-メチルナフタレン4.3 g に溶解して油相とした他は、実施例3と全く同様にして比較例のインクを得た。

使用例

上記実施例及び比較例のインクを夫々用いて、ピエゾ振動子によってインクを吐出させるオーディマンド型記録ヘッド(吐出オリフィス系5.0 μm、ピエゾ振動子駆動電圧6.0 V、周波数4 KHz)を有するインクジェット記録装置によって、コピー紙にプリントして画像を形成し、得られた

12,000 rpm 及び15分間の条件で乳化分散し、本発明のインクとした。

実施例2

C.I.ソルベントレッド49 5 g、紫外線吸収剤 Cyasorb UV9(商品名) 2 g 及び酸化防止剤 Cyanox1790(商品名) 2 g をフタル酸ジエチル4.1 g に溶解して油相とした他は、実施例1と全く同様にして本発明のインクを得た。

比較例1

C.I.ソルベントレッド49 5 g をフタル酸ジエチル4.5 g に溶解して油相とした他は、実施例1と全く同様にして比較例のインクを得た。

実施例3

C.I.ソルベントブラック7 7 g 及び紫外線吸収剤 Tinuvin326(商品名) 3 g を1-メチルナフタレン4.0 g に溶解させて油相とした。

一方、水14.8 g に非イオン界面活性剤NP-7.5(日光ケミカルズ製) 2 g を溶解し、この中に上記の油相を加え、プランソン社製超音波分散機を用いて出力200 W及び10分間の条件で乳化分

画像にキセノンフェードメーター(スガ試験機製)を使用し、30時間光照射し、照射前と照射後の色差を求めて耐光性を評価した。

又、得られた画像に水滴を落し、画像の堆み具合を目視にて判断し、耐水性を評価した。

又、使用したインクを夫々0°C、20°C及び60°Cで1カ月間保存した後、沈殿物の発生及び液物性の変化を測定して保存安定性を評価した。

評価結果を下記第1表に示した。表中の◎は優良を、○は良好を、△はやや不良を、そして×は不良を示す。

第1表

インク	耐光性	耐水性	保存性
実施例1	○	○	○
実施例2	◎	○	○
実施例3	○	○	○
実施例4	◎	○	○

比較例 1	×	○	○
比較例 2	×	○	○

(効 果)

以上の如き本発明によれば、インクの記録剤として油溶性染料を用いることにより、画像の耐水性が向上し、且つ紫外線吸収剤及び／又は酸化防止剤の添加により画像の耐光性が向上し、更に上記染料と添加剤を乳化体としてインク媒体中に存在させることによって保存安定性に優れたインクが提供された。

出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉 田 勝 広